

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-224370

(43)公開日 平成5年(1993)9月3日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 7/38

審査請求 未請求 請求項の数1(全 48 頁)

(21)出願番号 特願平4-58827

(22)出願日 平成4年(1992)2月13日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 水川 裕樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 成瀬 英明

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 渡辺 敏幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

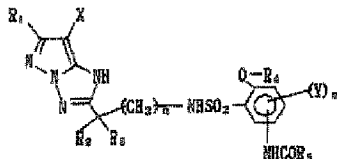
(57)【要約】

【目的】優れた感度及び階調を示し、保存性、特に潜像安定性の改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【構成】支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、下記一般式〔I〕で表わされるカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料。一般式

〔I〕

〔化1〕



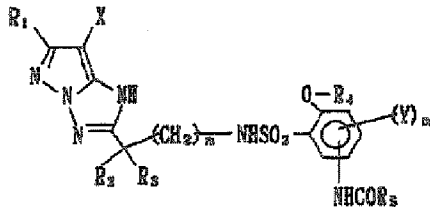
式中、R₁ はアルキル基を表わし、R₂ 及びR₃ は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表わす。R₄ 及びR₅ はアルキル基を表わし、Xは水素原子又は現像主薬の酸化体とのカップリングにおいて脱離しうる置換基を表わす。Yは置換基を表わし、nは0又は1を表わ

す。mは0～3の整数を表わす。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、下記一般式〔I〕で表わされるカプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。一般式〔I〕

【化1】



式中、 R_1 はアルキル基を表わし、 R_2 及び R_3 は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表わす。ただし、 R_2 と R_3 が同時に水素原子であることはない。 R_4 及び R_5 はアルキル基を表わし、 X は水素原子又は現像主薬の酸化体とのカップリングにおいて脱離しうる置換基を表わす。 Y は置換基を表わし、 n は0又は1を表わす。 m は0～3の整数を表わす。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、該感光材料に用いられる有用な1H-ピラゾロ〔1, 5-b〕〔1, 2, 4〕トリアゾール系マゼンタカプラーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 1H-ピラゾロ〔1, 5-b〕〔1, 2, 4〕トリアゾール系マゼンタカプラーは特開昭59-171956号及び米国特許4, 540, 654号に開示されている。これらのカプラーは色再現性に優れ、色像の堅牢性が高く、合成的にも優れている事が知られている。これらのカプラーの感度、及び階調等を改良する為に種々の検討がなされている。例えば、特開昭61-65248号及び米国特許4, 443, 536号に開示されている分子内にフェノール性の水酸基を有するカプラー、又、特開昭61-65248号、及び欧州特許0, 176, 804号に開示されている分子内にスルホンアミド基を有するカプラー、又、特開昭62-125, 349号に開示されている分子内に2個のスルホンアミド基を有するカプラー、更に特開昭62-209460号に開示されている分子内にスルホニル基を有するカプラーなどがある。しかしながらこれらの特許に記載されているカプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を、長期間保存すると、感度が低下するといった問題点を有していることが判かった。又、特開昭62-79451号、米国特許4, 900, 655号、及び特開平1-106, 055号に記載されている R_4 が置換フェニル基のカプラーも同様な問題点を有していた。

【0003】

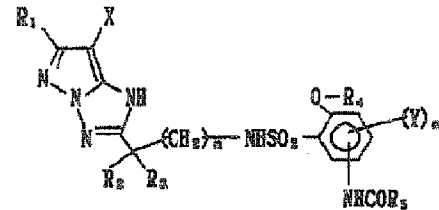
【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的は第1に優れた感度及び階調を示し保存性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 前記の課題は、下記一般式〔I〕で表わされるカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料によって解決された。一般式〔I〕

【0005】

10 【化2】



【0006】 式中、 R_1 はアルキル基を表わし、 R_2 及び R_3 は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表わす。ただし、 R_2 と R_3 が同時に水素原子であることはない。 R_4 はアルキル基を表わし、 R_5 はアルキル基を表わす。 X は水素原子又は現像主薬の酸化体とのカップリングにおいて脱離し得る置換基を表わし、 Y は置換基を表わす。 n は0又は1を表わし、 m は0～3の整数を表わす。

【0007】 一般式〔I〕で表わされるカプラーについて更に詳しく説明する。 R_1 はアルキル基を表わし、そのアルキル基とは直鎖又は分岐鎖の置換又は無置換のアルキル基を表し、置換アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子（例えば、塩素、フッ素）、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、p-トリル）、ヘテロ環基（例えば、4-ピリジル、2-フリル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ドデシルオキシ、イソプロピルオキシ、t-ブトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ、p-tert-オクチルフェノキシ、2-メトキシフェノキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、ドデシルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ）、アシル基（例えば、アセチル、ヒパロイル、ベンゾイル）、カルバモイル基（例えば、N, N-ジエチルカルバモイル、N-ブチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル）、アミド基（例えば、アセトアミド、ヒパロイルアミド、テトラデカンアミド、ベンズアミド）、ウレイト基（例えば、N, N-ジエチルウレイド、N-フェニルウレイド）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、p-トリルエンスルホンアミド）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イ

ソプロピルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル)、シアノ基等が挙げられる。好ましいR₁は無置換の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、最も好ましいR₁は、メチル基又はエチル基である。

【0008】一般式【I】のR₂及びR₃は水素原子又はアルキル基又はアリール基を表わす。R₂のアルキル基とは前記のアルキル基で説明したのと同義である。アリール基とは置換又は無置換のアリール基を表わし、置換アリール基の置換基としては前記R₁の置換アルキル基の置換基と同義である。R₂及びR₃は好ましくは少なくとも1つはアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

【0009】一般式【I】のR₄はアルキル基を表わす。このアルキル基とは直鎖又は分岐鎖の置換又は無置換のアルキル基を表わし、置換アルキル基の置換基は、前記R₁で説明した置換基と同義である。より好ましいR₄は下記一般式【II】で表わされる。一般式【II】

【0010】

【化3】



【0011】式中、Aは酸素原子、窒素原子又はイオウ原子を表わし、R₄はアルキル基、アリール基又はアシル基を表わす。更に詳しく説明すると、Aは酸素原子が最も好ましい。R₄はアルキル基、アリール基又はアシル基を表わし、アルキル基とは、直鎖又は分岐鎖の置換又は無置換のアルキル基を表わし、置換アルキル基の置換基は前記R₁で説明した置換基と同義である。アリール基とは置換又は無置換のアリール基を表わし、置換アリール基の置換基は、前記R₁で説明した置換基と同義である。アシル基(例えば、アセチルプロパノイル、ブタノイル、 α -(2,4-ジ- α -ミルフェノキシ)ヘキサノイル)を表わす。最も好ましいR₄はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、フェニル基である。

【0012】一般式【I】のR₅はアルキル基を表わし、アルキル基とは、直鎖又は分岐鎖の置換又は無置換のアルキル基を表わす。置換アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素)、ヒドロキシル基、シアノ基、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、エトキシエトキシ、フェノキシエトキシ、4-メトキシフェノキシエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2,4-ジ- α -ミルフェノキシ、4-メチルフェノキシ、4-エトキシカルボニルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-エトキシフェノキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチ

オ、オクチルチオ、ドデシルチオ、ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ヒパロイルアミドフェニルチオ、2-ブトキシ-5-セ-オクチルフェニルチオ、4-ドデシルオキシフェニルチオ)、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル)、アミド基(例えば、アセトアミド、ブタンアミド、テトラデカンアミド、ヘキサヘデカンアミド、ベンズアミド、2-ブトキシベンズアミド、2-ヘキサデシルオキシベンズアミド、4-ドデシルオキシベンズアミド、4- α -(2,4-ジ- α -ミルフェノキシ)ブタンアミド)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、エタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、4-メチルベンゼンスルホンアミド、4-ドデシルオキシベンゼンスルホンアミド、2-オクチルオキシ-5- α -オクチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル、N、N-ジイソプロピルカルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル、N-オクタデシル-N-メチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N-ブチルスルファモイル、N-ヘキシルスルファモイル、N-ドデシルスルファモイル、N-シクロヘキシルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファモイル、N、N-ジブチルスルファモイル)、ウレイド基(例えば、N-エチルウレイド、N-ブチルウレイド、N-ヘキサデシルウレイド、N-フェニルウレイド、N、N-ジメチルウレイド、N、N-ジブチルウレイド)、ウレタン基(例えば、メチルウレタン、エチルウレタン、プロピルウレタン、ブチルウレタン、ドデシルウレタン、フェニルウレタン)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロピルオキシカルボニル、イソプロピルオキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ブチルスルホニル、ドデシルスルホニル、ヘキサデシルスルホニル、オクタデシルスルホニル)、等が挙げられる。

【0013】好ましいR₅は炭素数の総和が、14~50のアルキル基であり、より好ましくは炭素数の総和が18~35のアルキル基である。

【0014】一般式【I】のXは、水素原子又は現像主薬の酸化物とのカップリングにおいて脱離し得る置換基を表わし、その置換基としては、ハロゲン原子、又はC、N、O、S、P及びHよりなる群より選ばれた、少なくとも2つの原子を有する1種の基である。好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオ

キシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ原子としてO、N又はSを含有する3ないし10員環のヘテロ環基、アシルオキシ基等を表わす。

【0015】更に詳しくは、Xは水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、メトキシカルボニルメトキシ、メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、4-メチルフェノキシ、4-メトキシカルボニルフェノキシ、4-tert-オクチルフェノキシ、4-シアノフェノキシ）、アルキルチオ基（例えば、ドデシルチオ、ヘキサデシルチオ、1-エトキシカルボニルドデシルチオ）、アリールチオ基（例えば、2-ピバロイルアミドフェニルチオ、2-プトキシ-5-tert-オクチルチオ、2-ベンジルオキシカルボニルアミノフェニルチオ）、ヘテロ環基（例えば、1-ピラゾリル、4-メトキシ-1-ピラゾリル、4-クロル-1-ピラゾリル、

4-シアノ-1-ピラゾリル、4-アセチルアミノ-1-ピラゾリル、1-イミダゾリル）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ、ピバロイルオキシ）等を表わす。最も好ましいXはクロル原子又はアリールオキシ基である。

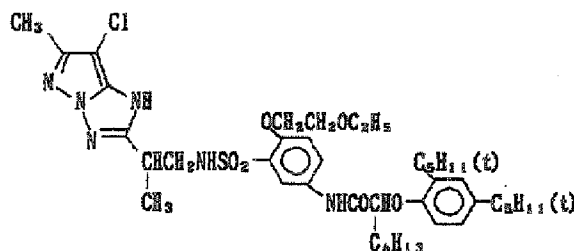
【0016】一般式〔I〕のYは置換基を表わし、その置換基としては、前記R₁の置換アルキル基の置換基と同義である。nは、0又は1を表わし、n=1が好ましい。mは0~3の整数を表わし、m=0が好ましい。更に一般式〔I〕において、-NHCOR₃の置換位置は-OH₁に対して、パラ位が好ましい。

【0017】次に本発明における、代表的カブラーの具体例を示すが、これらによって限定されるものではない。

【0018】

【化4】

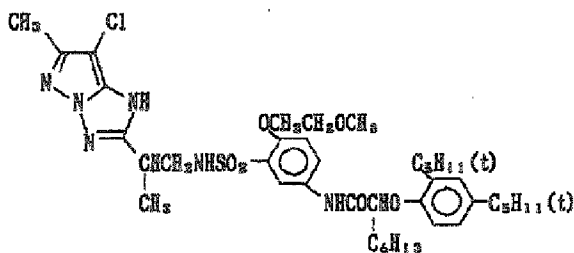
M-1



【0019】

※ ※ 【化5】

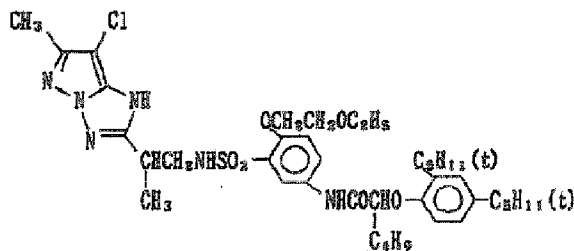
M-2



【0020】

★ ★ 【化6】

M-3



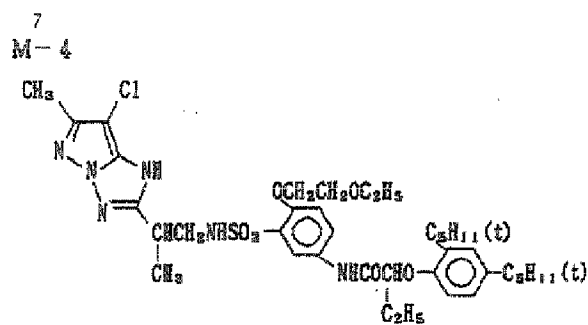
【0021】

50 【化7】

(5)

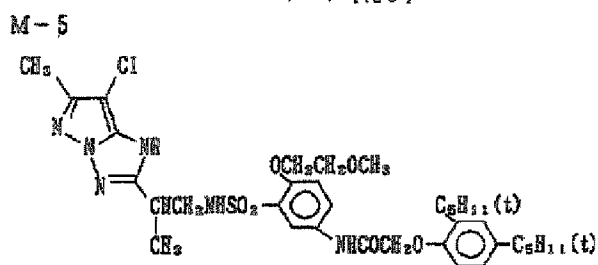
特開平5-224370

8



[0022]

* * [化8]



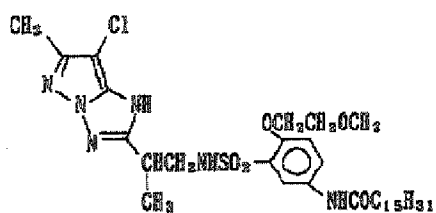
[0023]

※ [0024]

[化9]

[化10]

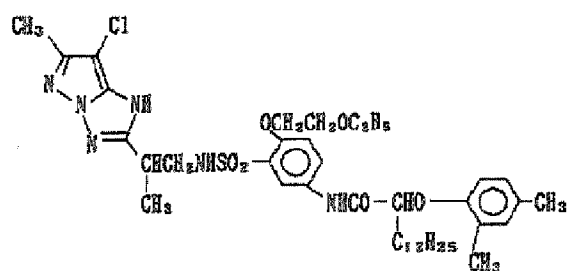
M-6



30

※

M-7



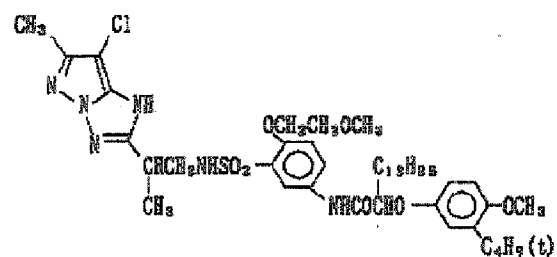
[0025]

[化11]

(6)

特開平5-224370

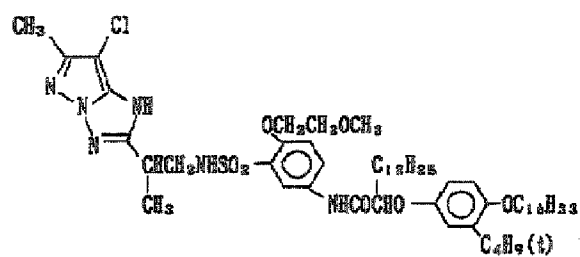
10

9
M-8

[0026]

* * [化12]

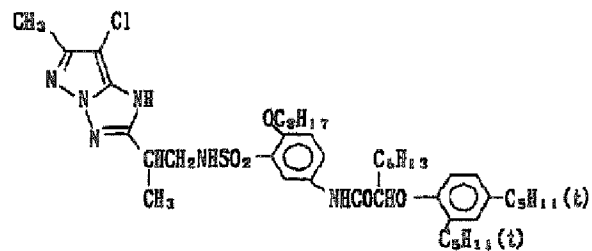
M-9



[0027]

* * [化13]

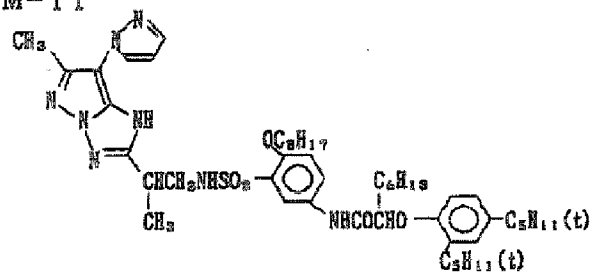
M-10



[0028]

* * [化14]

M-11



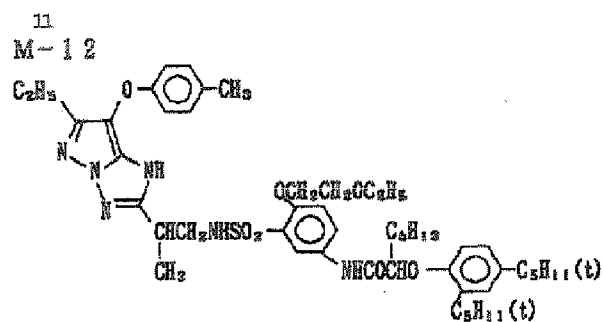
[0029]

[化15]

(7)

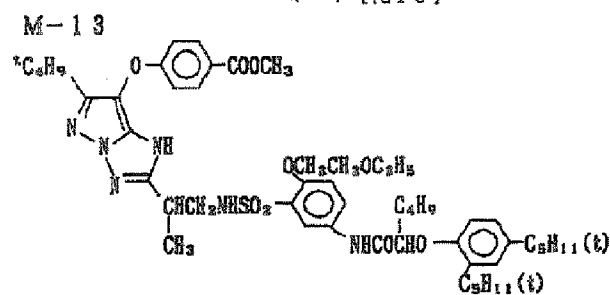
特開平5-224370

12



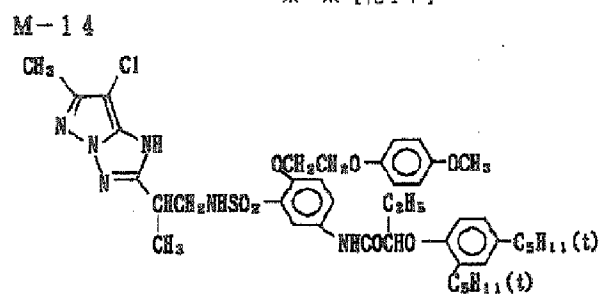
[0030]

* * [化16]



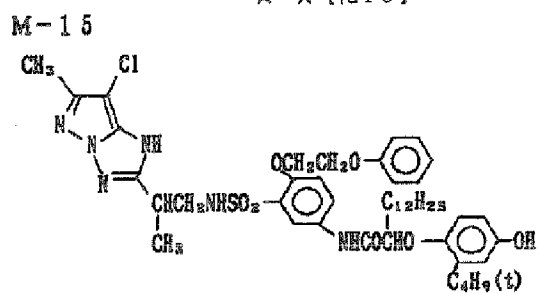
[0031]

* * [化17]



[0032]

* * [化18]



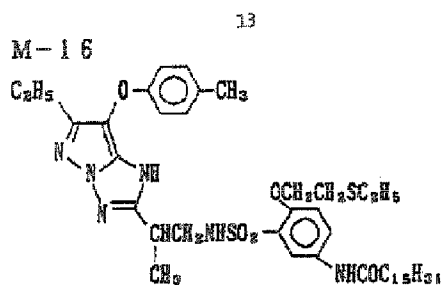
[0033]

[化19]

(8)

特開平5-224370

14

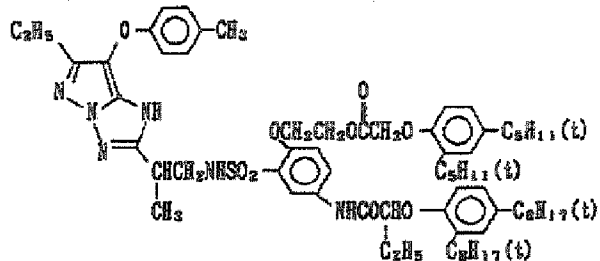


* [0034]

[化20]

*

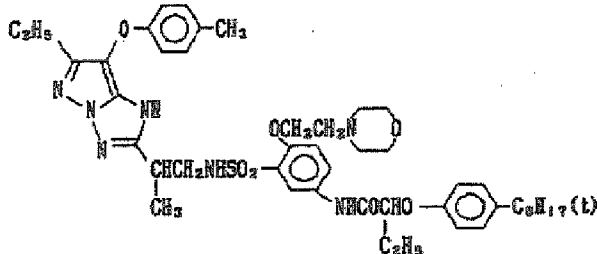
M-17



[0035]

※20※ [化21]

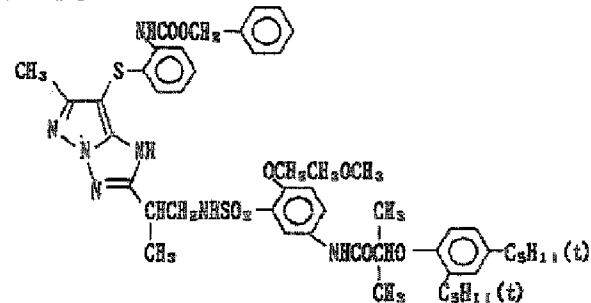
M-18



[0036]

★ ★ [化22]

M-19



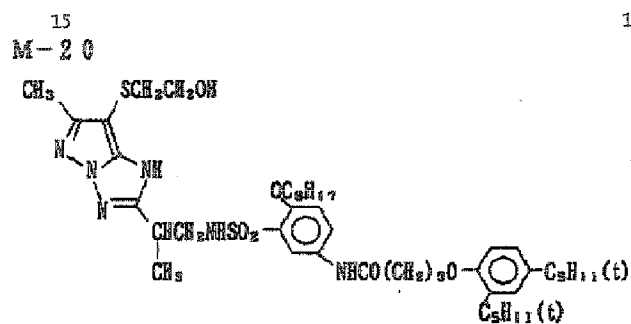
[0037]

[化23]

(9)

特開平5-224370

16



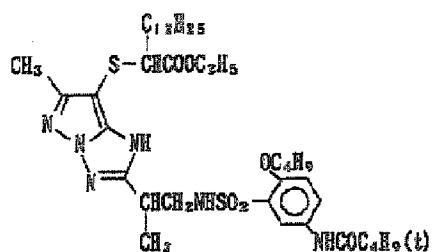
[0038]

* [0039]

[化24]

[化25]

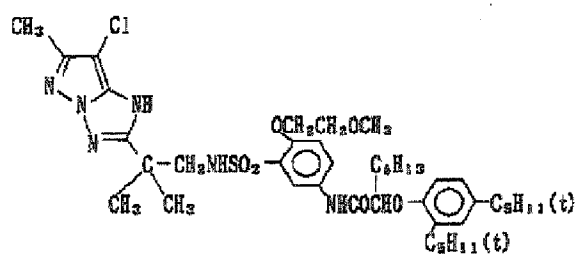
M-21



20

*

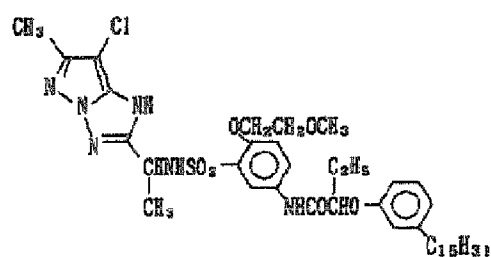
M-22



[0040]

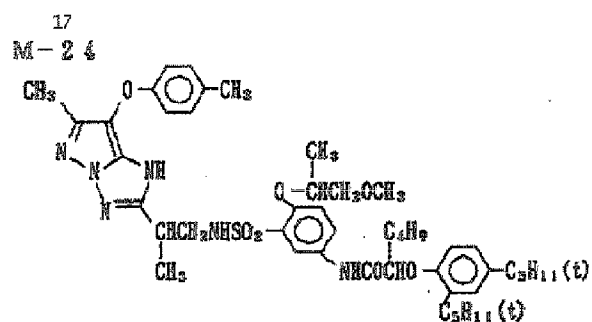
※ ※ [化26]

M-23



[0041]

[化27]

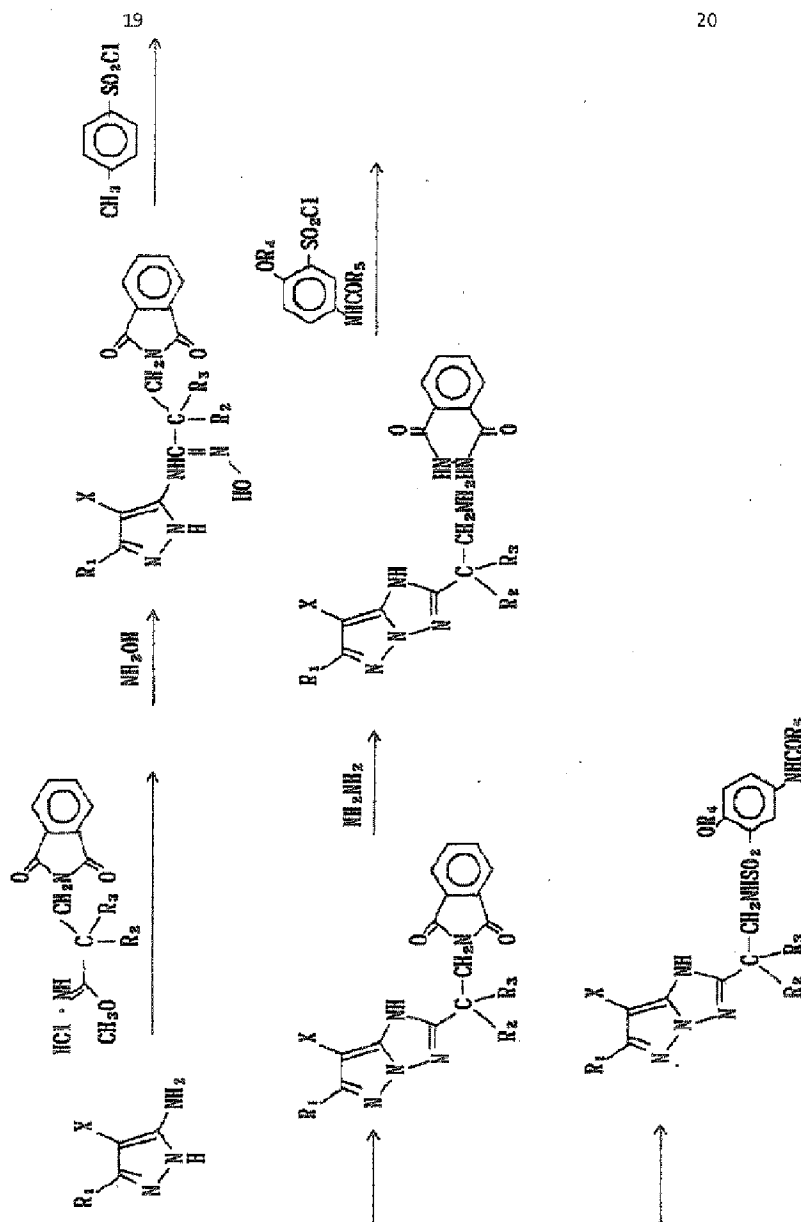


【0042】次に本発明のカプラーの一般的合成法について述べる。1H-ピラゾロ〔1, 5-b〕〔1, 2, 4〕トリアゾール骨格の合成法は特開昭60-197688号及び特開平3-184980号に記載されている。すなわち、以下に示す、合成スキーム〔A〕に従っ

て合成することができる。
合成スキーム〔A〕

【0043】
【化28】

(合成スキーム (A))



【0044】又、脱離基が酸素原子で形結合したカブラーの合成法は、特開平2-300155に記載の方法で2-アシル-2-アリアルオキシアセトニトリル類を合成した後に、前記の合成法に従って合成することができる。すなわち、以下に示す合成スキーム〔B〕に従って

合成することができる。

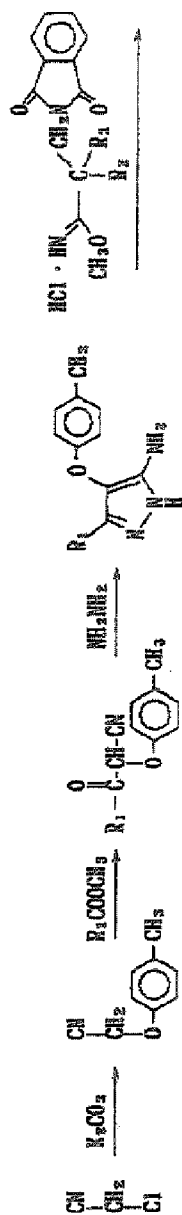
合成スキーム〔B〕

【0045】

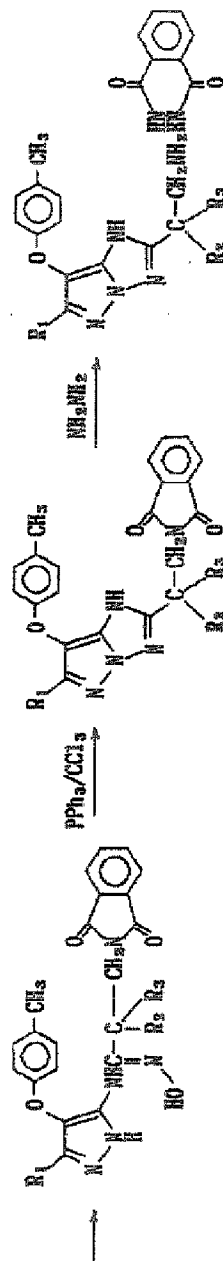
〔化29〕

(12)

21



(合成スキーム (B))



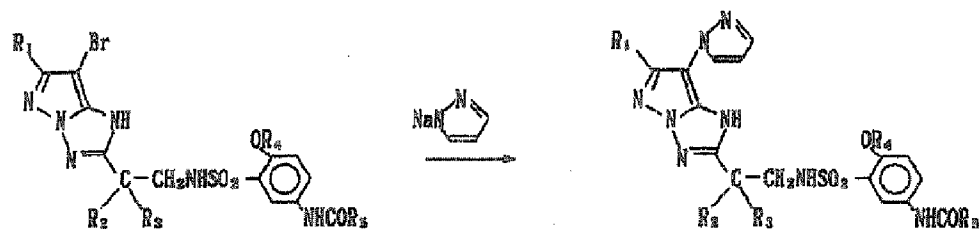
合成スキーム (C)

【0047】

【化30】

【0046】又、N-ヘテロ環基の導入については特開平2-59584号に記載されている。すなわち以下に示す合成スキーム【C】に従って合成することができる。

(合成スキーム (C))



前記合成スキーム (A) に従って合成できる

【0048】更に脱離基がイオウ原子で結合したカブラーの合成は米国特許3,227,554号に記載の方法に従って合成できる。又、カップリング活性位にハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子）等を有するカブラーとメルカプタン類を塩基の存在下で反応させて得ることもできる。

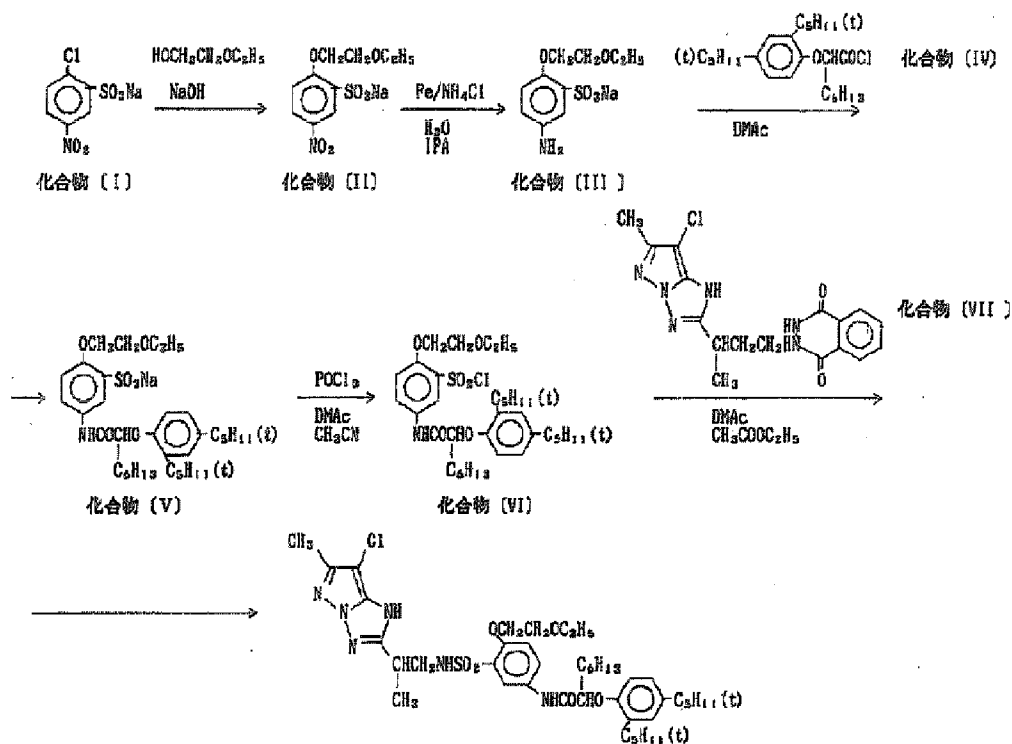
【0049】次に具体的な合成例を記す。

20 【0050】合成例-1（例示カブラー M-1）
合成スキーム (D)

【0051】

【化31】

(合成スキーム (D))



例示カプラー M-1

【0052】合成例-1 (例示カプラー M-1)

2-クロル-5-ニトロベンゼンスルホン酸ソーダ (化合物 [I]) 311 g にエチレングリコールモノエチルエーテル 1000 ml と水酸化ナトリウム 54 g を加えて 75~80℃ に加熱し攪拌した。3時間加熱、攪拌を行なった後に 50℃ に冷却してから水 50 ml と、濃塩酸 20 ml を加え、しばらく攪拌した後に不溶解物を除去した。この濾液を、還元鉄 320 g、塩化アンモニア 32 g、水 200 ml の加熱液の中へ攪拌下、ゆっくり滴下した。滴下終了後、約 3 時間加熱攪拌を行なった。この反応液を熱時減圧濾過して不溶解物を除去した。濾液を減圧下、濃縮すると結晶が析出した。残留物にエタノール 500 ml を加えて結晶を分散させた後濾取し、5-アミノ-2-(2-エトキシエトキシ)ベンゼンスルホン酸ソーダ (化合物 [III]) を 182 g (53.5%) 得た。融点は 230℃ 以上であった。

【0053】前記の方法で得た化合物 [III] 182 g に DMAc 550 ml を加えて、水冷下、攪拌した。この溶液に 2-(2,4-ジ-*n*-アミルフェノキシ)オクタン酸クロライド (化合物 [IV]) 216 g を滴下した。滴下終了後、ピリジン 49 ml を滴下した。水冷下で 2 時間攪拌した後、酢酸エチル 1000 ml と水 1500 ml を加えた。水層を除去した後酢酸エチル溶液を食塩水で 3

回洗浄した。この酢酸エチル溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧下で酢酸エチルを留去し、化合物 [V] を得た。

【0054】前記の方法で得た化合物 [V] 400 g に DMAc 400 ml とアセトニトリル 500 ml を加えて室温で攪拌した。この溶液にオキシ塩化リン 220 ml をゆっくり滴下した。滴下終了後 40~50℃ に加熱し 2 時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を水 1 kg の中に攪拌下ゆっくり注いだ。分離した油状物を酢酸エチル 1000 ml で抽出した。この酢酸エチル溶液を食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで攪拌した。減圧下で酢酸エチルを留去し、スルホン酸クロライド (化合物 [VI]) 306 g (74.7%) 油状物であった。

プロトン NMR スペクトル (CDCl₃)

δ (ppm) (多重度、積分値) 8.0~7.83 (m, 3H)、7.25 (d, 1H)、7.2~7.0 (m, 2H)、6.85 (d, 1H)、4.69 (t, 1H)、4.30 (t, 2H)、3.87 (t, 2H)、3.63 (q, 2H)、2.20~0.55 (m, 38H)

【0055】前記の特開昭 60-197688 号に記載の方法で得たアミン体 (化合物 [VII]) 165.5 g に DMAc 300 ml と酢酸エチル 800 ml を加えて、水

冷下で攪拌した。この溶液に前記の方法で得たスルホン酸クロライド（化合物〔VI〕）255gを滴下した。滴下終了後30分間攪拌し、次いでトリエチルアミン62.8mlを滴下した。滴下終了後、更に4時間攪拌を続けた。この溶液に塩酸10mlと水1000mlを加えて30分間攪拌した後に減圧下で不溶解物を除去した。濾液に酢酸エチル500mlを加えて抽出した。この酢酸エチル溶液を食塩水で3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで攪拌した。減圧下で酢酸エチルを留去した後、残留物にn-Hexane、2000mlと酢酸エチル150mlを加え

ると結晶が析出した。この結晶を濾取、乾燥して例示カ

プラー M-1 202g（56.3%）を得た。融点は105~106℃であった。このカプラーはジアステ

レオマーの混合物であった。

プロトンNMR（CDCl₃）

δ（ppm）（多重度、積分値）10.75（S、0.7

H）、10.65（S、0.3H）、8.0（S、0.7H）、7.96（S、0.3H）、7.70（d、d、1H）、7.30~6.95（m、3H）、6.87~6.18（m、2H）、6.38（d、0.7H）、6.31（d、0.3H）、4.86~4.70（m、1H）、4.10~3.20（m、9H）、2.31（S、3H）、2.21~2.03（m、2H）、1.94（q、2H）、1.8~1.10（m、28H）、1.89（t、3H）、0.75~0.55（m、6H）

【0056】（合成例2~11）合成例1と同様にしてM-2~M-12を合成した。これらのカプラーのNMRを表1及び表2に示した。

【0057】

【表1】

表 1

例示化合物 No.	融点 (°C)	プロトン NMR δ (ppm) (多重度、積分値)
M-2	118 ~ 121	(CDCl ₃) 10.75 (s, 0.7H), 10.70 (s, 0.3H), 8.0 (s, 0.7H), 7.94 (s, 0.3H), 7.72 (d, d, 1H), 7.35 ~ 7.00 (m, 3H), 6.70 ~ 6.65 (m, 2H), 6.42 (d, 0.7H), 6.38 (d, 0.3H), 4.87 ~ 4.70 (m, 1H), 4.08 ~ 3.60 (m, 4H), 3.50 (s, 3H), 3.45 ~ 3.22 (m, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.22 ~ 2.03 (m, 2H), 1.93 (q, 2H), 1.81 ~ 1.10 (m, 25H), 0.90 (t, 3H), 0.69 (t, 6H)
M-3	107 ~ 110	(CDCl ₃) 10.74 (s, 0.7H), 10.67 (s, 0.3H), 8.02 (s, 0.7H), 7.94 (s, 0.3H), 7.72 (d, d, 1H), 7.33 ~ 6.95 (m, 3H), 6.33 (t, 1H), 6.26 (d, 1H), 6.37 (d, 0.7H), 6.32 (d, 0.3H), 4.88 ~ 4.72 (m, 1H), 4.10 ~ 3.23 (m, 9H), 2.33 (s, 3H), 2.23 ~ 2.03 (m, 2H), 1.95 (q, 2H), 1.79 ~ 1.11 (m, 24H), 0.98 (t, 3H), 0.69 (t, 6H)
M-4	184 ~ 186	(CDCl ₃) 10.75 (s, 0.6H), 10.68 (s, 0.4H), 8.03 (s, 0.6H), 7.95 (s, 0.4H), 7.70 (d, d, 1H), 7.31 ~ 6.97 (m, 3H), 6.82 (t, 1H), 6.76 (d, 1H), 6.39 (d, 0.6H), 6.34 (d, 0.4H), 4.87 ~ 4.70 (m, 1H), 4.09 ~ 3.20 (m, 9H), 2.30 ~ 2.08 (m, 2H), 1.95 (q, 2H), 1.78 ~ 1.10 (m, 26H), 0.69 (t, 6H)
M-5	110 ~ 116	(CDCl ₃) 10.72 (s, 1H), 8.87 (s, 1H), 7.89 (d, 1H), 7.41 (d, d, 1H), 7.27 (s, 1H), 7.19 (d, d, 1H), 6.83 (d, 1H), 6.69 (t, 1H), 6.58 (d, 1H), 4.73 (s, 2H), 4.18 ~ 3.65 (m, 4H), 3.49 (s, 3H), 3.47 ~ 3.20 (m, 3H), 2.34 (s, 3H), 1.90 (q, 2H), 1.64 (q, 2H), 1.45 (s, 6H), 1.28 (d, 3H), 0.71 (t, 6H)
M-6	121 ~ 122	(CDCl ₃) 10.93 (s, 1H), 7.66 ~ 7.55 (m, 2H), 7.32 (d, d, 1H), 6.70 (t, 1H), 6.49 (d, 1H), 4.07 ~ 3.62 (m, 4H), 3.50 (s, 3H), 3.48 ~ 3.17 (m, 3H), 2.45 (t, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.36 ~ 1.63 (m, 2H), 1.54 ~ 1.10 (m, 27H), 0.88 (t, 3H)

表2

例示カブ ラーNo.	融点 (°C)	プロトン NMR	δ (ppm) (多重度、積分値)
M-8	ガラス状	(CDCl ₃) 10.80(s, 0.5H), 10.71(s, 0.5H), 8.37(s, 0.5H), 8.32(s, 0.5H), 7.72(d, d, 1H), 7.40 ~ 7.18(m, 1H), 6.98(t, 1H), 6.88 ~ 6.64(m, 3H), 6.43(d, d, 1H), 4.72 ~ 4.55(m, 1H), 4.09 ~ 3.62(m, 7H), 3.55 ~ 3.20(m, 6H), 2.32(s, 3H), 2.14 ~ 1.93(m, 2H), 1.67 ~ 1.50(m, 2H), 1.48 ~ 1.0(m, 30H), 0.88(t, 3H)	
M-9	ガラス状	(CDCl ₃) 10.79(s, 0.5H), 10.69(s, 0.5H), 8.38(s, 0.5H), 8.32(s, 0.5H), 7.72(d, d, 1H), 7.39 ~ 7.20(m, 1H), 7.00(t, 1H), 6.86 ~ 6.65(m, 3H), 6.40(d, d, 1H), 4.75 ~ 4.55(m, 1H), 4.09 ~ 3.60(m, 6H), 3.50(s, 1.5H), 3.49(s, 1.5H), 3.45 ~ 3.20(m, 3H), 2.34(s, 3H), 2.13 ~ 1.74(m, 4H), 1.65 ~ 1.05(m, 58H), 0.89(t, 6H)	
M-10	92~98	(CDCl ₃) 10.74(s, 0.5H), 10.65(s, 0.5H), 8.03(s, 0.5H), 7.90(s, 0.5H), 7.66(d, d, 1H), 7.33 ~ 7.05(m, 3H), 6.93 ~ 6.70(m, 1H), 6.25(d, 0.5H), 6.20(d, 0.5H), 5.65(t, 1H), 4.85(t, 0.5H), 4.26(t, 0.5H), 3.80 ~ 3.13(m, 5H), 2.35(s, 3H), 2.23 ~ 1.10(m, 4H), 1.0 ~ 0.77(m, 6H), 0.76 ~ 0.57(m, 6H)	
M-11	ガラス状	(CDCl ₃) 11.26(s, 0.5H), 11.19(s, 0.5H), 7.89(s, 1H), 7.68 ~ 7.50(m, 3H), 7.30 ~ 7.10(m, 3H), 6.75 ~ 6.36(m, 3H), 5.63(t, 1H), 4.76 ~ 4.63(m, 1H), 3.90 ~ 3.03(m, 5H), 2.37(s, 3H), 2.15 ~ 1.06(m, 4H), 1.03 ~ 0.79(m, 6H), 0.76 ~ 0.57(m, 6H)	
M-12	100 ~ 102	(CDCl ₃) 10.19(s, 0.5H), 10.13(s, 0.5H), 7.92(s, 0.5H), 7.90(s, 0.5H), 7.68(d, d, 1H), 7.38 ~ 7.20(m, 1H), 7.20 ~ 7.0(m, 4H), 6.90 ~ 6.77(m, 2H), 6.70 ~ 6.52(m, 3H), 4.70 ~ 4.50(m, 1H), 4.10 ~ 3.06(m, 9H), 2.62(q, 2H), 2.29(s, 3H), 2.08 ~ 1.14(m, 35H), 0.90(t, 3H), 0.78 ~ 0.58(m, 6H)	

【0059】本発明の感光材料は、支持体上に青感性性層、緑感性性層、赤感性性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感性性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化

銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感性性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感性性層、緑感性性層、青感性性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感性性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順

をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されるようなカプラー、D I R化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(CH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/CH/RH/RLの順、またはBH/BL/CH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/CH/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/CH/RHの順に配列することもできる。また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感色性層において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。色再現性を改良するために、米国特許第4,663,271号、同第4,705,744号、同第4,707,436号、特開昭62-160448号、同63-89850号の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

【0060】本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約30モル%以

下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2 μ m以下の微粒子でも投影面積直径が約10 μ mに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD) No.17643 (1978年12月)、22~23頁、"I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)"、および同No.18716 (1979年11月)、648頁、同No.307105 (1989年11月)、863~865頁、およびグラフィケズ「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0061】米国特許第3,574,628号、同3,655,394号および英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutoff, *Photographic Science and Engineering*)、第14巻248~257頁(1970年)；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい、また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダニ銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよい。このコア/シェル型内部潜像型乳剤の調製方法は、特開昭59-133542号に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは、現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好

ましい。

【0062】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熱成、化学熱成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo.17643、同No.18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。米国特許第4,082,553号に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に好ましく使用できる。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一樣に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいう。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子の調製法は、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、同一のハロゲン組成をもつものでも異なるハロゲン組成をもつものでもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の粒子サイズには特別な限定はないが、平均粒子サイズとしては0.01~0.75 μm 、特に0.05~0.6 μm が好ましい。また、粒子形状については特に限定はなく、規則的な粒子でも*

よく、また、多分散乳剤でもよいが、単分散（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0063】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像露光時には感光せず、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01~0.5 μm が好ましく、0.02~0.2 μm がより好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。この場合、ハロゲン化銀粒子の表面は、化学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を好ましく含有させることができる。本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/m²以下が好ましく、4.5g/m²以下が最も好ましい。

【0064】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の3つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	R D 17643	R D 18716	R D 307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄 ~649頁右欄	866~868頁
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. かぶり防止 剤、安定剤	24~25頁	649頁右欄	868~870頁
6. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25~26頁	649頁右欄 ~650頁左欄	873頁
7. ステイン 防止剤	25頁右欄	650頁左欄 ~右欄	872頁
8. 色素画像 安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
9. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874~875頁
10. バインダー	26頁	651頁左欄	873~874頁
11. 可塑剤、 潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁

12. 塗布助剤、
表面活性剤 26～27頁

13. スタチツク
防止剤 27頁

14. マツト剤

650頁右欄 875～876頁

650頁右欄 876～877頁

878～879頁

【0065】また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許 4,411,987号や同第 4,435,503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。本発明の感光材料に、米国特許第 4,740,454号、同第 4,788,132号、特開昭62-18539号、特開平1-283551号に記載のメルカプト化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、特開平1-106052号に記載の、現像処理によって生成した現像銀量とは無関係にかぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤またはそれらの前駆体を放出する化合物を含有させることが好ましい。本発明の感光材料に、国際公開WO88/04794号、特表平1-502912号に記載された方法で分散された染料またはEP 317,308A号、米国特許 4,420,555号、特開平1-259358号に記載の染料を含有させることが好ましい。本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo.17643、VII - C～G、および同No.307105、VII - C～Gに記載された特許に記載されている。イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第 4,022,620号、同第 4,326,024号、同第 4,401,752号、同第 4,248,961号、特公昭 58-10739号、英国特許第 1,425,020号、同第 1,476,760号、米国特許第 3,973,968号、同第 4,314,023号、同第4,511,649号、欧州特許第 249,473A号、等に記載のものが好ましい。

【0066】マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、本発明の一般式〔I〕で表わされるもの以外に米国特許第 4,310,619号、同第 4,351,897号、欧州特許第 73,636号、米国特許第 3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号、同第 4,556,630号、国際公開WO88/04795号等に記載のものが特に好ましい。シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第 4,052,212号、同第 4,146,396号、同第 4,228,233号、同第 4,296,200号、同第 2,369,929号、同第 2,801,171号、同第 2,772,162号、同第2,895,826号、同第 3,772,002号、同第 3,758,308号、同第 4,334,011号、同第 4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第 121,365A号、同第 249,453A号、米国特許第 3,446,622号、同第 4,333,999号、同第 4,775,616号、同第 4,451,559号、

同第 4,427,767号、同第 4,690,889号、同第 4,254,212号、同第4,296,199号、特開昭 61-42658号等に記載のものが好ましい。さらに、特開昭64-553号、同64-554号、同64-555号、同64-556号に記載のピラゾロアゾール系カプラーや、米国特許第4,818,672号に記載のイミダゾール系カプラーも使用することができる。ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第 3,451,820号、同第 4,080,211号、同第 4,367,282号、同第 4,409,320号、同第 4,576,910号、英国特許 2,102,137号、欧州特許第341,188A号等に記載されている。

【0067】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第 4,366,237号、英国特許第 2,125,570号、欧州特許第 96,570号、西独特許(公開)第 3,234,533号に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo.17643のVII - G項、同No.307105のVII - G項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許第4,004,929号、同第4,138,258号、英国特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第 4,774,181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第 4,777,120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD 17643、VII - F項及び同No.307105、VII - F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許4,248,962号、同4,782,012号に記載されたものが好ましい。R.D.No.11449、同 24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラーは、漂白能を有する処理工程の時間を短縮するのに有効であり、特に、前述の平板状ハロゲン化銀粒子を用いる感光材料に添加する場合に、その効果が大きい。現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第 2,097,140号、同第 2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭 60-107029号、同 60-252340号、特開平1-44940号、同 1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0068】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4,130,427号等に記載

載の競争カプラー、米国特許第 4,283,472号、同第 4,338,393号、同第 4,310,618号等に記載の多量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のD I Rレドックス化合物放出カプラー、D I Rカプラー放出カプラー、D I Rカプラー放出レドックス化合物もしくはD I Rレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173,302A号、同第313,308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、米国特許第 4,555,477号等に記載のリガンド放出カプラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4,774,181号に記載の蛍光色素を放出するカプラー等が挙げられる。

【0069】本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第 2,322,027号などに記載されている。水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）フタレート、ビス（2,4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレートなど）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第 4,199,363号、西独特許出願(OLS)第 2,541,274号および同第2,541,230号など

に記載されている。

【0070】本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭 63-257747号、同 62-272245号、および特開平 1-80941号に記載の1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4チアゾリル)ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げるができる。本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR D. No.17643の28頁、同No.18716の 647頁右欄から 648頁左欄、および同No.307105の 879頁に記載されている。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下（2日）で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン（A.Green）らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photogr. Sci. Eng.）, 19巻、2号、124～129頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより、測定でき、 $T_{1/2}$ は発色現象液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：（最大膨潤膜厚-膜厚）/膜厚に従って計算できる。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm～20μmの親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤等を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

【0071】本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のR D. No.17643の28～29頁、同No.18716の 651左欄～右欄、および同No.307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現象液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現象主薬を主成分とする

アルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタン

スルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-エチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-プロピル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-プロピル-N-メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-メチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-プロピル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-エチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N,N-ビス(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N,N-ビス(5-ヒドロキシペンチル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-(5-ヒドロキシペンチル)-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-メトキシ-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、4-アミノ-3-エトキシ-N,N-ビス(5-ヒドロキシペンチル)アニリン、4-アミノ-3-プロピル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。30

これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン、及びこれらの塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩もしくは硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のような緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N,N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのよう

な補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホンカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N,N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(0-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げることができる。

【0072】また反転処理を実施する場合は通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。即ち、
$$\text{開口率} = \left[\text{処理液と空気との接触面積 (cm}^2\text{)} \right] \div \left[\text{処理液の容量 (cm}^3\text{)} \right]$$

上記の開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特開平1-82033号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化などの全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。発色現像処理の時間は、通常2~5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度を使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【0073】発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし(漂白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は

漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(III)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサントリアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩などをを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0~8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【0074】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクローチャーNo.17129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアソリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16,235号に記載の沃化物塩；西独特許第966,410号、同2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40,943号、同49-59,644号、同53-94,927号、同54-35,727号、同55-26,506号、同58-163,940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95,630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感光材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数(pKa)が2~5である化合物で、具体的には酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸などが好ましい。定着液や漂白定着液に

用いられる定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素などの併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。本発明において、定着液または漂白定着液には、pH調整のためにpKaが6.0~9.0の化合物、好ましくは、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1~10モル/l添加することが好ましい。

【0075】脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分~3分、更に好ましくは1分~2分である。また、処理温度は25℃~50℃、好ましくは35℃~45℃である。好ましい温度範囲においては、脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。本発明の感光材料に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

【0076】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数(段数)、向流、順流等の補充

方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journ-al of the Society of Motion Picture and Tele- vision Engineers 第64巻、P. 248~253 (1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題が解決策として、特開昭62-288,838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8,542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」(1986年)三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」(1982年)工業技術会、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることもできる。本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4~9であり、好ましくは5~8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15~45℃で20秒~10分、好ましくは25~40℃で30秒~5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物などを挙げることもできる。

この安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

【0077】上記水洗及び/又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。自動現像機などを用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の*

(試料101)

第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀

ゼラチン

ExM-1

ExF-1

* 目的で発色現象主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現象主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャーNo.14,850及び同No.15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現象を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号等に記載されている。本発明における各種処理液は10℃~50℃において使用される。通常は33℃~38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして面質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0078】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特公平2-32615号、実公平3-39784号などに記載されているレンズ付きフィルムユニットに適用した場合に、より効果を発現しやすく有効である。

【0079】

【実施例】以下に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0080】実施例1

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料101を作製した。

(感光層組成)各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている;

ExC:シアンカブラー UV:紫外線吸収剤

ExM:マゼンタカブラー HBS:高沸点有機溶剤

ExY:イエローカブラー H:ゼラチン硬化剤

ExS:増感色素

各成分に対応する数字は、g/m²単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0081】

銀	0.18
	1.40
	0.18
	2.0×10^{-3}

47

48

第2層(中間層)

乳剤G	銀	0.065
2,5-ジ- <i>t</i> -ペンタデシルハイドロキノン		0.18
ExC-2		0.020
UV-1		0.060
UV-2		0.080
UV-3		0.10
HBS-1		0.10
HBS-2		0.020
ゼラチン		1.04

【0083】

第3層(低感度赤感乳剤層)

乳剤A	銀	0.25
乳剤B	銀	0.25
ExS-1		6.9×10^{-3}
ExS-2		1.8×10^{-3}
ExS-3		3.1×10^{-4}
ExC-1		0.17
ExC-4		0.17
ExC-7		0.020
UV-1		0.070
UV-2		0.050
UV-3		0.070
HBS-1		0.060
ゼラチン		0.87

【0084】

第4層(中感度赤感乳剤層)

乳剤D	銀	0.80
ExS-1		3.5×10^{-4}
ExS-2		1.6×10^{-4}
ExS-3		5.1×10^{-4}
ExC-1		0.20
ExC-2		0.050
ExC-4		0.20
ExC-5		0.050
ExC-7		0.015
UV-1		0.070
UV-2		0.050
UV-3		0.070
ゼラチン		1.30

【0085】

第5層(高感度赤感乳剤層)

乳剤E	銀	1.40
ExS-1		2.4×10^{-4}
ExS-2		1.0×10^{-4}
ExS-3		3.4×10^{-4}
ExC-1		0.097
ExC-2		0.010
ExC-3		0.065
ExC-6		0.020

(26)

特開平5-224370

49

HBS-1

HBS-2

ゼラチン

50

0.22

0.10

1.63

【0086】

第6層(中間層)

Cpd-1

HBS-1

ゼラチン

0.040

0.020

0.80

【0087】

第7層(低感度緑感乳剤層)

乳剤C

ExS-4

ExS-5

ExS-6

ExM-1

ExM-2

ExM-3

ExY-1

HBS-1

HBS-3

ゼラチン

銀 0.30

 2.6×10^{-3} 1.8×10^{-4} 6.9×10^{-4}

0.021

0.26

0.030

0.025

0.10

0.010

0.63

【0088】

第8層(中感度緑感乳剤層)

乳剤D

ExS-4

ExS-5

ExS-6

ExM-2

ExM-3

ExY-1

HBS-1

HBS-3

ゼラチン

銀 0.55

 2.2×10^{-3} 1.5×10^{-4} 5.8×10^{-4}

0.094

0.026

0.018

0.16

 8.0×10^{-3}

0.50

【0089】

第9層(高感度緑感乳剤層)

乳剤E

ExS-4

ExS-5

ExS-6

ExC-1

ExM-1

比較カプラー a

HBS-1

HBS-2

ゼラチン

銀 1.40

 4.3×10^{-3} 1.0×10^{-4} 3.3×10^{-4}

0.005

0.013

0.080

0.25

0.10

1.30

【0090】

第10層(イエローフィルター層)

黄色コロイド銀

Cpd-1

HBS-1

銀 0.035

0.080

0.030

51	52
ゼラチン	0.95
【0091】	
第11層（低感度青感乳剤層）	
乳剤C	銀 0.18
ExS-7	8.6×10^{-4}
ExY-1	0.042
ExY-2	0.72
HBS-1	0.28
ゼラチン	1.10
【0092】	
10	
第12層（中感度青感乳剤層）	
乳剤D	銀 0.40
ExS-7	7.4×10^{-4}
ExC-7	7.0×10^{-3}
ExY-2	0.15
HBS-1	0.050
ゼラチン	0.78
【0093】	
第13層（高感度青感乳剤層）	
乳剤F	銀 0.70
ExS-7	2.8×10^{-4}
ExY-2	0.20
HBS-1	0.070
ゼラチン	0.69
【0094】	
第14層（第1保護層）	
乳剤G	銀 0.20
UV-4	0.11
UV-5	0.17
HBS-1	5.0×10^{-2}
ゼラチン	1.00
【0095】	
第15層（第2保護層）	
H-1	0.40
B-1（直径 1.7 μ m）	5.0×10^{-2}
B-2（直径 1.7 μ m）	0.10
B-3	0.10
S-1	0.20
ゼラチン	1.20

【0096】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力 40 リジウム塩、ロジウム塩が含有されている。
 耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくする 【0097】
 ためにW-1ないしW-3、W-4ないしB-6、F-1 【表3】
 ないしF-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イ

表3

	平均AgI 含量 (%)	平均粒径 (μm)	粒径に係る 変動係数 (%)	直径/ 厚み比	銀 量 比 [コア/中間/シェル] (AgI含量)	粒子構造/形状
乳剤A	4.0	0.45	27	1	(1/3) (13/1)	二重構造八面体粒子
B	8.9	0.70	14	1	(3/7) (25/2)	二重構造八面体粒子
C	2.0	0.55	25	7	—	均一構造平板状粒子
D	9.0	0.65	25	6	(12/59/29) (0/11/8)	三重構造平板状粒子
E	9.0	0.85	23	5	(8/59/33) (0/11/8)	三重構造平板状粒子
F	14.5	1.25	25	3	(37/63) (34/3)	二重構造板状粒子
G	1.0	0.07	15	1	—	均一構造微粒子

【0098】表3において、

(1) 乳剤A～Fは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤A～Fは特開平2-34090号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

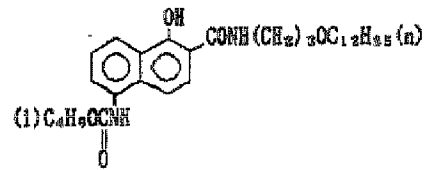
(4) 平板状粒子および粒子構造を有する正常晶粒子には特開平2-34090号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

【0099】

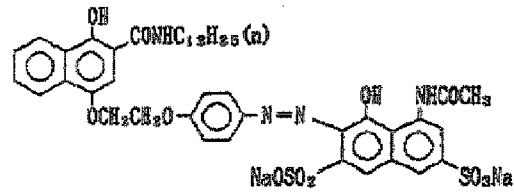
【化32】

55

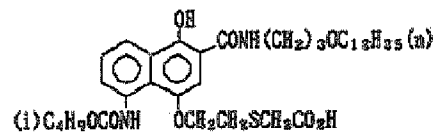
Ex C-1



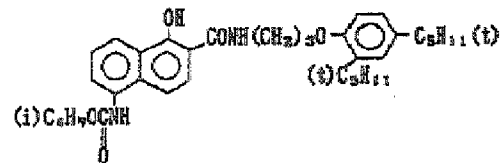
Ex C-2



Ex C-3



Ex C-4



[0100]

[化33]

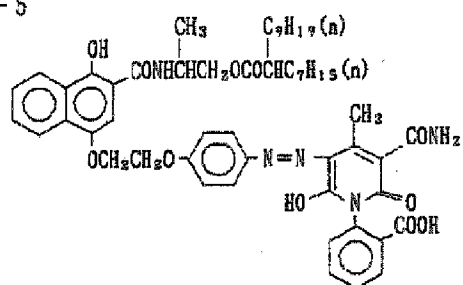
(30)

特開平5-224370

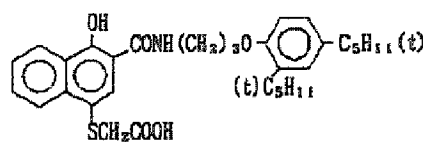
57

58

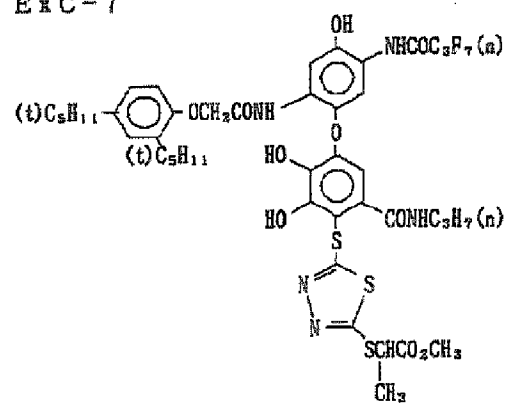
Ex C-5



Ex C-6



Ex C-7

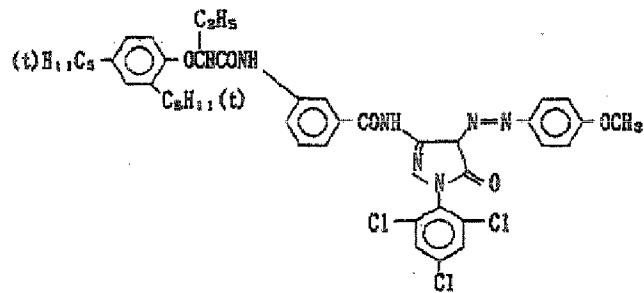


[0101]

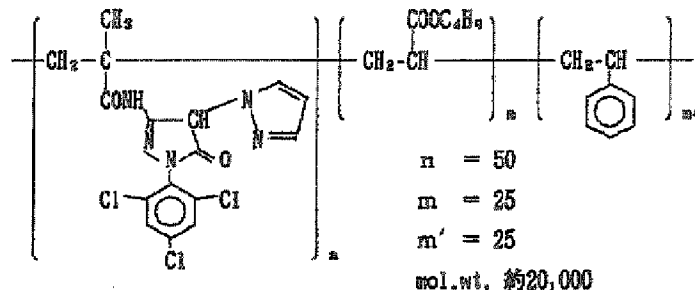
[化34]

59

ExM-1



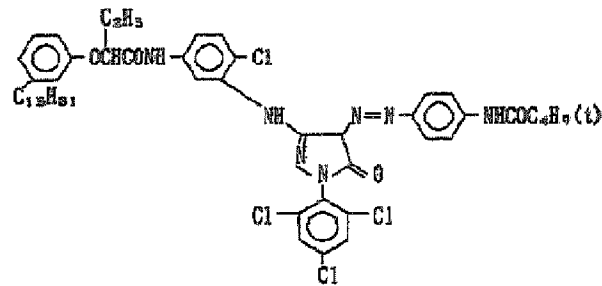
ExM-2



[0102]

* * [化35]

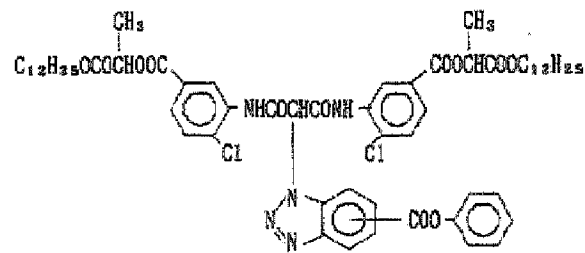
ExM-3



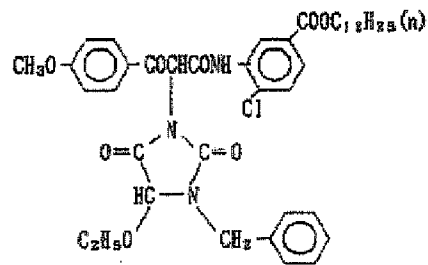
[0103]

[化36]

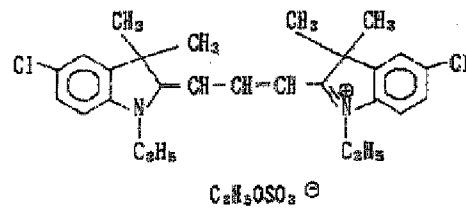
61
Ex Y-1



Ex Y-2



Ex F-1



[0104]

[化37]

(33)

特開平5-224370

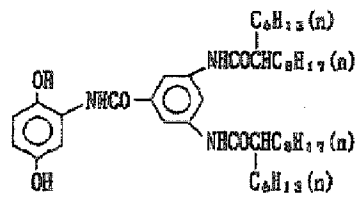
64

63

Cpd-1

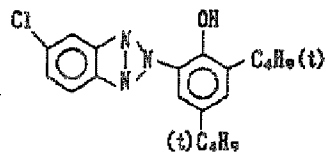
[0105]

[138]



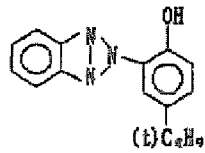
UV-1

10



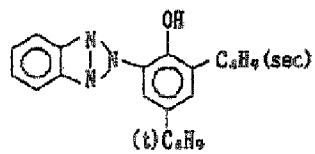
UV-2

20



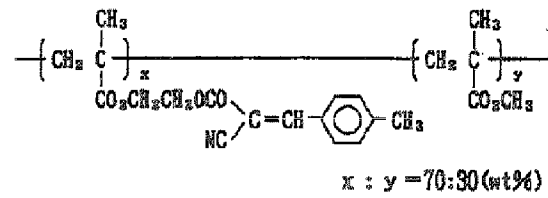
UV-3

30

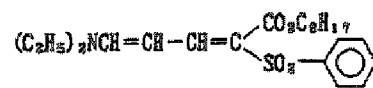


65
UV-4

66

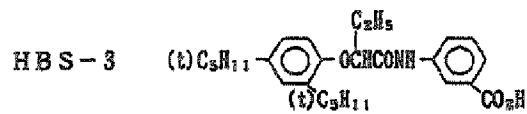


UV-5



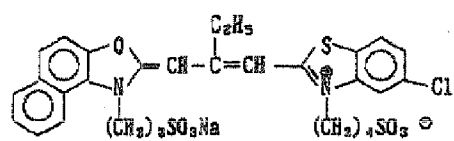
HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

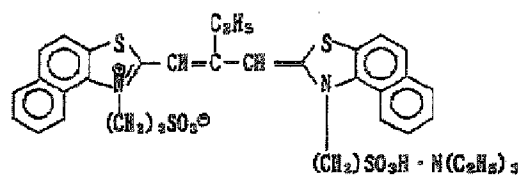


67
Ex S-1

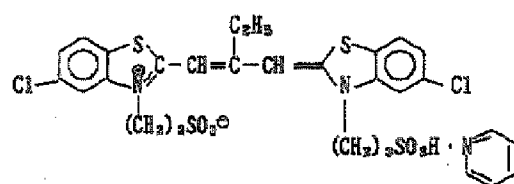
68



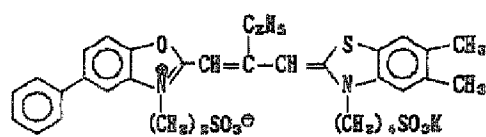
Ex S-2



Ex S-3



Ex S-4



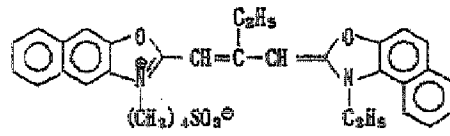
[0107]

[化40]

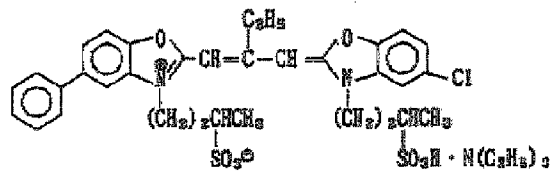
69

70

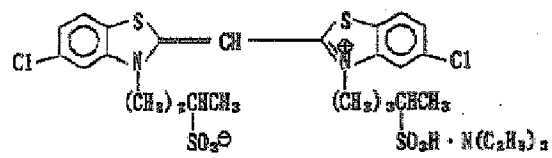
Ex S-5



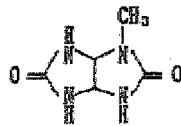
Ex S-6



Ex S-7



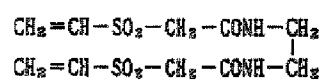
S-1



[0108]

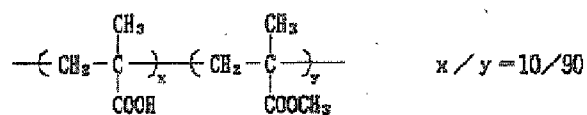
[化41]

71
H-1

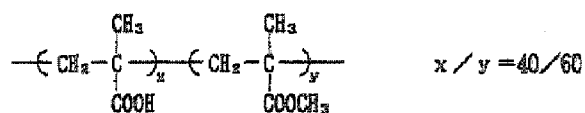


72

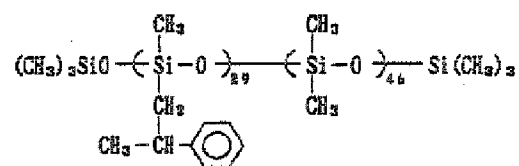
B-1



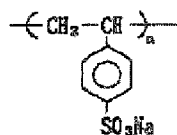
B-2



B-3



B-4

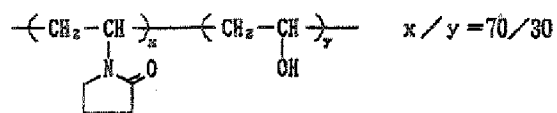


(38)

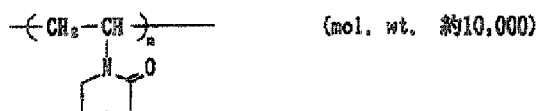
特開平5-224370

73
B-5

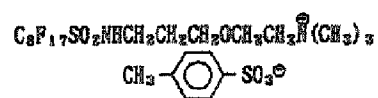
74



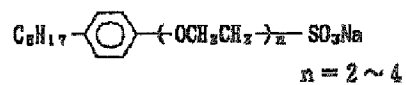
B-5



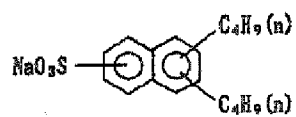
W-1



W-2



W-3



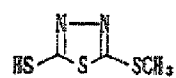
[0110]

[化43]

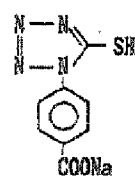
(39)

特開平5-224370

75
F-1

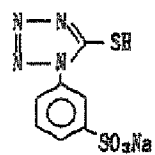


F-2

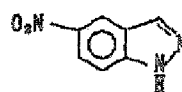


76

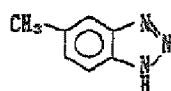
F-3



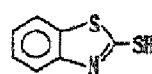
F-4



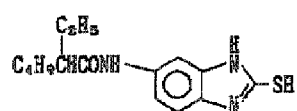
F-5



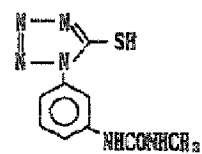
F-6



F-7

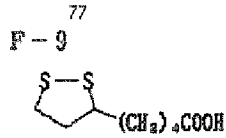


F-8

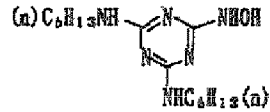


[0111]

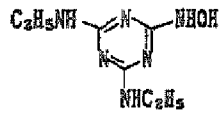
[444]



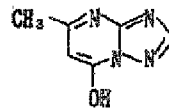
F-10



F-11



F-12



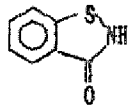
F-13



F-14



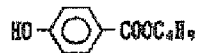
F-15



F-16



F-17



【0112】次いで試料201の第9層の比較カプラーaを等モルの比較カプラーbに置きかえた以外は試料201と同様にして試料202を作製した。更に、本発明に係わるマゼンタカプラーを用いて、全く同様にして、試料203～207を作製した。また第7層、第8層の40カプラーE x M-2を比較カプラーあるいは、本発明のカプラーに置きかえ、試料208～214を作製した。
【0113】こうして得られた試料201～214に白色光でウェッジ露光(1/100秒)を与え、以下に示すカラー現像処理を行なった。

【0114】

* (処理方法)

工程	処理時間	処理温度
発色現像	3分15秒	38℃
漂白	1分00秒	38℃
漂白定着	3分15秒	38℃
水洗(1)	40秒	35℃
水洗(2)	1分00秒	35℃
安定	40秒	38℃
乾燥	1分15秒	55℃

【0115】次に、処理液の組成を記す。

*

(発色現像液)

(単位 g)

ジエチレントリアミン五酢酸	1.0
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0
亜硫酸ナトリウム	4.0

79

80

炭素カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
ヨウ化カリウム	1.5mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-〔N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ〕-	
2-メチルアニリン硫酸塩	4.5
水を加えて	1.0リットル
pH	10.05

【0116】

(漂白液)

(単位g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	10.0
漂白促進剤	0.005モル
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$	
アンモニア水(27%)	15.0ミリリットル
水を加えて	1.0リットル
pH	8.3

【0117】

(漂白定着塩)

(単位g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	50.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0
亜硫酸ナトリウム	12.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液(700g/リットル)	240.0ミリリットル
アンモニア水(27%)	6.0ミリリットル
水を加えて	1.0リットル
pH	7.2

【0118】(水洗液)水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライト1R-120B)と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライト1R-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル*

*ル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム0.15g/リットルを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0119】

(安定液)

(単位g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノフェニルエーテル	
(平均重合度10)	0.2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1,2,4-トリアゾール	1.3
1,4-ビス(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)	
ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0リットル
pH	8.5

【0120】処理済試料について緑色フィルターを通して濃度測定を行ない、(最小濃度+0.2)の濃度を与える露光量の逆数の求め、試料101の値を100とした時の相対値をもって相対感度の評価を行なった。

【0121】次に、上記サンプルとは別に試料101~114を2組用意し、それぞれに白色光でウェッジ露光(1/100秒)を与えた後、1組は、50℃30%RHの条件に10日間保存し、他の1組は、5℃55%RH

Hの条件に10日間保存した。その後、これらの試料を同時に、前述の処理工程に通した。処理済の試料を緑色フィルターを用いて濃度測定した。

【0122】5℃55%RH保存サンプルの（最小濃度+0.2）の濃度を与える露光量を読みとり、その逆数の対数を S' とした。同様に、50℃90%RH保存 *

* サンプルについても（最小濃度+0.2）の濃度を与える露光量の逆数の対数を計算し、 S'' とした。それらの差（ $\Delta S = S'' - S'$ ）を潜像安定性の尺度として評価した。以上の結果をまとめて表4に示す。

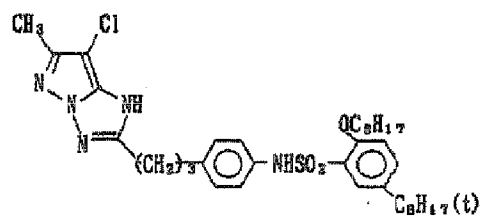
【0123】

【表4】

試料 No.	第7層 カラー	第8層 カラー	第9層 カラー	相対感度	潜像安定性 (ΔS)	備考
101	ExM-2	ExM-2	比較カラー-a	100	-0.04	比較例
102	ExM-2	ExM-2	比較カラー-b	89	-0.06	比較例
103	ExM-2	ExM-2	M-1	107	+0.01	本発明
104	ExM-2	ExM-2	M-6	105	± 0.0	本発明
105	ExM-2	ExM-2	M-13	105	-0.01	本発明
106	ExM-2	ExM-2	M-19	107	+0.02	本発明
107	ExM-2	ExM-2	M-11	105	+0.01	本発明
108	比較カラー-c	比較カラー-c	比較カラー-c	85	-0.04	比較例
109	M-9	M-9	M-1	107	+0.01	本発明
110	M-24	M-24	M-11	105	+0.01	本発明
111	比較カラー-d	比較カラー-d	比較カラー-d	100	-0.06	比較例
112	比較カラー-e	比較カラー-e	比較カラー-e	95	-0.03	比較例
113	比較カラー-f	比較カラー-f	比較カラー-f	92	-0.05	比較例
114	比較カラー-g	比較カラー-g	比較カラー-g	85	-0.06	比較例

表4

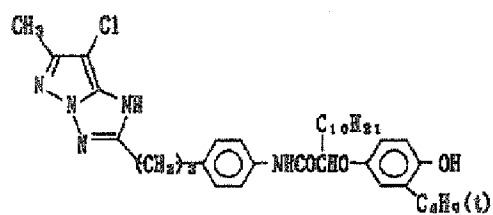
特開昭61-65246号記載のカプラー (比較カプラーa)



【0125】

＊ ＊ 【化46】

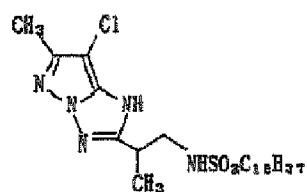
特開昭61-65248号記載のカプラー (比較カプラーb)



【0126】

＊ ＊ 【化47】

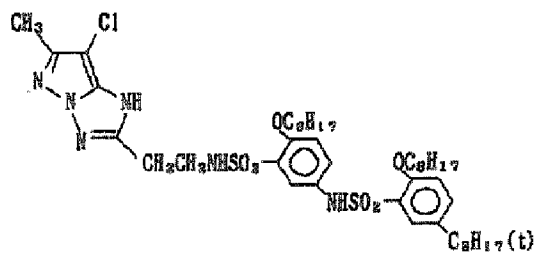
特開昭62-209460号記載のカプラー (比較カプラーc)



【0127】

＊ ＊ 【化48】

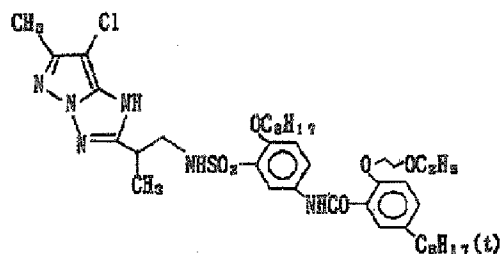
特開昭62-125349号記載のカプラー (比較カプラーd)



【0128】

【化49】

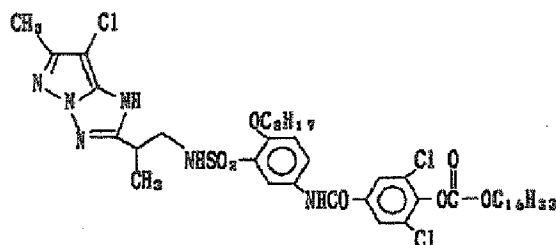
特開平62-79451号記載カプラー } (比較カプラーe)
 米国特許4900655号記載のカプラー }



【0129】

* * 【化50】

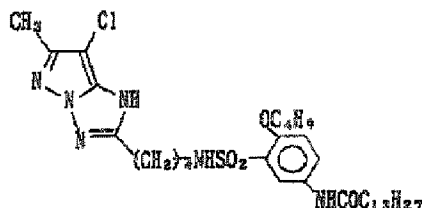
特開平1-106055号記載のカプラー (比較例f)



【0130】

* * 【化51】

特開平2-2339号記載のカプラー (比較例g)



【0131】表4より明らかなように、本発明に係わるカプラーを用いた試料においては、高感度化および潜像保存性に優れていることがわかる。この理由は、比較カプラーに代表されるような従来のカプラーにおいては、処理中あるいは露光後の感材保存中に、ハロゲン化銀乳剤となんらかの相互作用を起し、現像を抑制する作用があるのに対し、本発明の構造を有するカプラーでは、発色性能を落とさずに、上述のような相互作用を改良したことによると考えられる。

【0132】実施例2

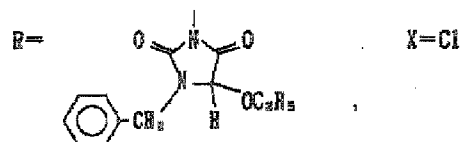
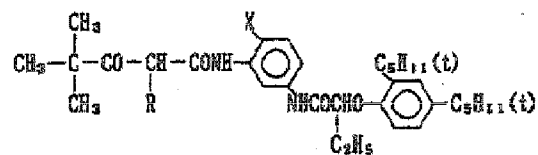
ハロゲン化銀カラー感光材料として、欧州特許EP0, 355, 660A2号 (対応：特開平1-107011

号、USS. N. 07/393, 747) 公報の実施例2に記載の試料No. 214 (多層カラーペーパー) を使用した。ただし、ビスフェノール化合物として該公報に記載のIII-23の替りにIII-10を、又、イエローカプラー (Ex Y)、シアンカプラー (Ex C)、画像安定化剤 (Cpd-8)、溶媒 (Sol v-8)、オキソノール染料として、それぞれ下記の化合物に変更した。更に、防腐剤 (防菌防黴剤) として下記の化合物を使用した。

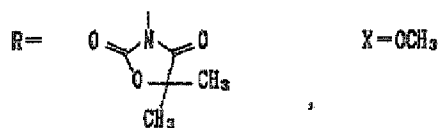
【0133】

【化52】

87
(E_XY) イエロー-カブラー



と

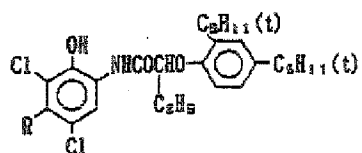
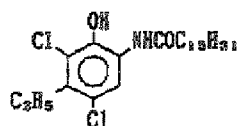


との1:1(モル比)混合物

[0134]

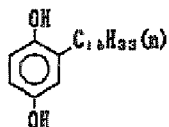
[化53]

(E x C) シアンカブラー

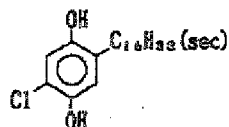
R=CH₃ と R=C₂H₅ と

との1:1:1 (モル比) の混合物

(C p d - 8) 色像安定剤



と



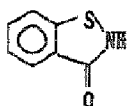
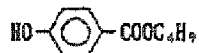
との1:1 (モル比) 混合物

【0135】

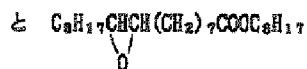
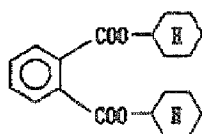
* * 【化54】

(C p d - 10) 防腐剤

(C p d - 11) 防腐剤

(25.0 mg / m²)(50.0 mg / m²)

(S o l v - 6) 溶媒

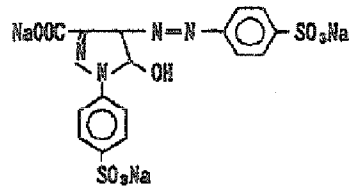
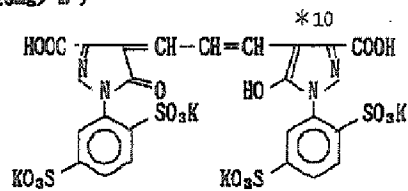
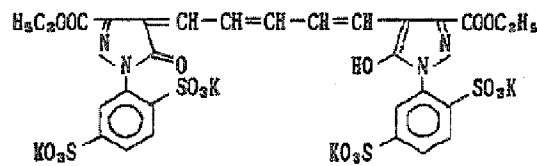


との9:1 (重量比) 混合物

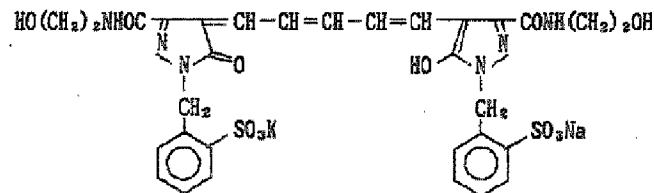
【0136】

【化55】

(オキソノール染料)

*【0137】
【化58】(10mg/m²)(10 mg/m²)(40 mg/m²)

および

(20 mg/m²)

【0138】このカラー感光材料を上記欧州特許公報の実施例2と同様の方法で露光した後に、50℃-30%RH下で2日間放置し、実施例2と同様な方法にて処理

した。写真性変化を、露光後直ちに処理した感光材料と比較した所、本発明の実施例1と同様な写真特性の変化が小さく良好な結果が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 忠久
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

拒絶理由通知書

18.10.14

特許出願の番号	特願2002-057460
起案日	平成18年 8月 7日
特許庁審査官	野田 定文 9711 2H00
特許出願人代理人	鈴江 武彦(外 5名) 様
適用条文	第29条第1項、第29条第2項、第36条

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

理 由

1. この出願は、明細書及び図面の記載が下記の点で、特許法第36条第4項及び第6項に規定する要件を満たしていない。

記

本願明細書に記載の一般式(I)で示される化合物を用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料は下記に示されるとおり、本願出願前において公知であり、当該化合物は一般式(2)～(4)で表される置換基に関して、発明を特定するための事項が選択肢で表現されているものの、この選択肢同士が新規である類似の性質又は機能を有しているとはいえないので、本願発明は明確とはいえない点(一の請求項に、単一性を満たしていない3以上の発明が記載されている。))。

なお、この出願は、上記理由により、一般式(2)で示される置換基を有する化合物以外については、新規性、進歩性等の特許要件又は記載要件についての審査を十分には行っていない。

2. この出願の下記イの請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記ロの刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。

3. この出願の下記イの請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記ロの刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、

富士写真

特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

- ・イ. 請求項1
- ・ロ. 引用文献1乃至6
- ・備考:

引用文献1乃至6それぞれには、本願明細書に記載の一般式(I)で示される化合物を具体的に用いたハロゲン化銀カラー写真感光材料が記載されている。

なお、明細書の補正をする場合は、出願当初明細書における補正の根拠となった該当箇所を明確にすることが好ましい。

この拒絶理由通知書中で指摘した点以外については、現時点では、拒絶の理由を発見しない。拒絶の理由が新たに発見された場合には拒絶の理由が通知される。

引用文献等一覧

1. 特開平5-224370号公報
2. 特開2001-147508号公報
3. 特開2001-147507号公報
4. 特開平7-64257号公報
5. 特開平2-96133号公報
6. 特開平1-164943号公報

先行技術文献調査結果の記録

- ・調査した分野 IPC G03C7/38
DB名 CAPLUS (STN)
 REGISTRY (STN)
 - ・先行技術文献 特開平10-20462号公報の[0019]
- この先行技術文献調査の結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知の内容に関する問い合わせ先

特許庁 特許審査第一部 応用光学 野田

Tel 03-3581-1101 (内線3230)

Fax 03-3501-0478